

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-226215

(43)Date of publication of application : 15.08.2000

(51)Int.Cl.

C01G 53/00
H01L 35/22

(21)Application number : 11-025566

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(22)Date of filing : 02.02.1999

(72)Inventor : SHIN USOKU
MURAYAMA NORIMITSU

(54) OXIDE MEMBER FOR THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an oxide member having a thermoelectric figure of merit of the same level as FeS being a representative electrothermal oxide, having stability in a high-temperature atmosphere, showing high electrothermal performances even at an approximate room temperature by constituting the member from an Li-substituted type nickel oxide.

SOLUTION: This oxide member is represented by the formula $A_xNi_{1-x}O$ ($0.01 \leq x \leq 0.4$; A is Li, Na or their combination) such as $Li_xNi_{1-x}O$ or $Na_yLi_zNi_{1-y-z}O$ ((x) is about 0.024; (y) is about 0.1; (z) is about 0.01). The thermoelectric figure of merit of the member is $0.2 \times 10^{-4} K^{-1}$ in the vicinity of $200^\circ C$ and $\geq 0.7 \times 10^{-4} K^{-1}$ at $800-1,000^\circ C$. The output factor of the member is $0.54 \times 10^{-4} Wm^{-1}K^{-2}$ in the vicinity of $200^\circ C$ and $2.5 \times 10^{-4} Wm^{-1}K^{-2}$ in the vicinity of $1,000^\circ C$. The oxide is a compound of crystal structure of rock salt. The method for manufacturing the member is a simpler process than a method for manufacturing a nonoxide-based member. The above compound abundantly exists as NiO in a natural system and has a merit of high safety.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3051922

[Date of registration] 07.04.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-226215

(P 2 0 0 0 - 2 2 6 2 1 5 A)

(43) 公開日 平成12年8月15日(2000.8.15)

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C01G 53/00

C01G 53/00

A 4G048

H01L 35/22

H01L 35/22

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-25566

(22) 出願日 平成11年2月2日(1999.2.2)

特許法第30条第1項適用申請有り 1998年10月1日 財団法人日本セラミックス協会発行の「第11回秋季シンポジウム講演予稿集」に発表

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 申 ウソク

愛知県名古屋市北区浪打町1-14 フローラ202

(72) 発明者 村山 宜光

愛知県尾張旭市桜ヶ丘町1-182

(74) 指定代理人 220000334

2 2 0 0 0 0 3 3 4 工業技術院名古屋工業技術研究所長 (外1名)

Fターム(参考) 4G048 AA03 AA04 AB01 AC04 AC08

AD06 AE05

(54) 【発明の名称】 熱電変換素子用酸化物部材

(57) 【要約】

【課題】 酸化物の長所である高温大気中での安定性をもち、かつ、室温付近でも高い熱電性能を示す酸化物で、実用的な観点から見ても製造プロセスが簡便な熱電変換素子用酸化物部材を提供する。

【解決手段】 酸化物 $A_{1-x}Ni_xO$ (但し、 $0 \leq x \leq 0.4$ 、AはLi、Na及びそれらの組合せ) からなる、熱電変換素子用酸化物部材からなる200℃付近で熱電性能指数が $0.2 \times 10^{-4} K^{-1}$ 以上で、800~1000℃で熱電性能指数が $0.7 \times 10^{-4} K^{-1}$ 以上の熱電変換素子用酸化物部材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物 $A_xNi_{1-x}O$ （但し、 $0 \leq x \leq 0.4$ 、 A は Li 、 Na 又はそれらの組合せ）からなる、熱電変換素子用酸化物部材。

【請求項2】 請求項1記載の化合物を構成要素とする部材であって、 200°C 付近で熱電性能指数が $0.2 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 以上で、 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ で熱電性能指数が $0.7 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 以上の熱電変換素子用酸化物部材。

【請求項3】 請求項1記載の化合物を構成要素とする熱電変換素子用酸化物部材であって、出力因子が 200°C 付近で $0.54 \times 10^{-4} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ 、 1000°C 付近で $2.5 \times 10^{-4} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ 以上の部材。

【請求項4】 酸化物は岩塩構造の結晶構造の化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の熱電変換素子用酸化物部材。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の化合物を構成要素とすることを特徴とする熱電発電用又は熱電冷却用熱電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱電変換素子用酸化物部材等に関するものであり、さらに詳しくは $A_xNi_{1-x}O$ （但し、 $0 \leq x \leq 0.4$ 、 A は Li 、 Na 又はそれらの組合せ）系の熱電変換素子用酸化物部材等であって、室温から 1000°C 付近の温度域で熱電性能指数約 $1 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ を有し、高温大気中で安定であり、既存の非酸化物熱電変換材料に比べ、製造プロセスが簡便な新規熱電変換素子用酸化物部材等に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、全供給エネルギーの約2/3は排熱として捨てられているといわれ、これらの一部でも回収できればエネルギー利用効率は向上するはずである。熱電変換材料は熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する材料であり、同材料を利用した熱電発電は、廃熱の有効利用に適した分散型エネルギー変換システムとして期待されている。これらの要求に応えるためには、特性の優れた熱電変換材料が必要である。熱電変換材料の性能指数（ Z ）は次式で与えられる。

$$Z = \sigma \alpha^2 / \lambda$$

ここで、 α は熱起電力（ゼーベック係数）、 σ は電気伝導率、 λ は熱伝導率である。変換効率の高い材料としては、 $|\alpha|$ と σ がともに大きく（半導体的）、 λ が小さいことが必要とされる。また、 $\sigma \alpha^2$ は出力因子とも定義される。

【0003】種々の排熱のうち、ゴミ焼却炉、民生用ガス機器等からの排熱を利用する場合は、大気中 400°C 以上の環境で熱電発電素子が使用されるため、熱電変換素子には耐酸化性が要求される。このため、既存の合金

系熱電変換材料を使用する場合は、熱電変換材料に酸化防止被膜を施す必要がある。このような理由により、耐酸化性の要求に応える新たな開発として、高温大気中で安定な酸化物系の中で、既存の高温用熱電変換材料と同等以上の性能を有する新規材料を見出し、素子化する研究が最近注目を集めている。

【0004】現在、特に国内における多彩な研究開発により、酸化物材料でも、既存の非酸化物系であるニケイ化鉄（ FeSi ）系熱電変換材料と同レベルの性能指数が得られた（村山宣光、河本邦仁、セラミックス 33（1998）161）。特にその中で注目される酸化物系は（ BaSr ） PbO 系と NaCO_3O_4 系である。両方とも酸化物の中では最高の性能を示し、各々 n 型、 p 型の熱電材料候補として有力である。しかし、 700°C 以上の高温での安定性が問題である。 1000°C 付近での安定な材料としては ZnO 系があるが、過去の研究報告から判断して、その物質系の今までの最高性能以上を開発出来る見込みが無いことと、低温側で性能が低下する問題がある。

20 【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような状況下において、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、電気伝導性酸化物について熱電材料としての可能性を検討する中で、遷移金属酸化物を調べたところ、酸化ニッケルは、アルカリ元素を添加することによってその導電性が上昇することに着目し、熱電変換素子用酸化物部材として有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明の目的は、既存の代表的な熱電酸化物である FeSi と同じレベルの熱電性能指数を有し、酸化物の長所である高温大気中での安定性をもち、かつ、室温付近でも高い熱電性能を示す酸化物で、実用的な観点から見ても製造プロセスが簡便な熱電変換素子用酸化物部材を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための本発明は、下記の構造を有する化合物、 $A_xNi_{1-x}O$ （但し、 $0 < x \leq 0.4$ 、 A は Li 又は Na 、或いは Li と Na の混合）、からなる、室温から 1000°C 付近で熱電性能指数約 $1 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ を有する熱電変換素子用酸化物部材である。また、本発明は、前記の化合物を構成要素とする部材であって、 200°C 付近で熱電性能指数が $0.2 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 以上で、 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ で熱電性能指数が $0.7 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 以上の熱電変換素子用酸化物部材、前記の化合物を構成要素とする熱電変換素子用酸化物部材であって、出力因子が 200°C 付近で $0.54 \times 10^{-4} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ 、 1000°C 付近で $2.5 \times 10^{-4} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ 以上の部材、酸化物は岩塩構造の結晶構造の化合物であることを特徴とする前記の熱電変換素子用酸化物部材、を望ましい態様とするものである。さらに、本発明は、上記の構造を有する化合物を

構成要素とすることを特徴とする熱電発電用又は熱電冷却用熱電変換素子である。

【0007】

【発明の実施の形態】次に、本発明についてさらに詳述する。本発明で好適に用いられる化合物の例としては Li 、 Ni_{1-x} 、 O 又は Na 、 Li 、 Ni_{1-y-z} 、 O (但し、 x : 約 0.024、 y : 約 0.1、 z : 約 0.01) が例示される。

【0008】 A 、 Ni_{1-x} 、 O 系の熱電特性は 1950 年ころから酸化物 NiO の伝導機構を理解するため、高温での導伝特性などが活発に研究されたが、現在では Li 置換型酸化ニッケルはバンド伝導であるとの考えが有力である。バンド伝導の理論に基づくと、電気伝導率が高くなるほどその熱起電力は対数的に減少するが、この系の場合、高温での熱起電力は電気伝導率の上昇と共に下がることなく比較的大きい出力因子を示した。しかし、この系が熱電変換素子用酸化物部材として考えられたことはなかった。

【0009】本発明の熱電変換素子用酸化物部材はアルカリ元素の A (Li 及び/又は Na) の量を多くすることによって、電気伝導率を高くし、大きい出力因子が得られることを見出し完成されたものである。 Li の量を徐々に増やすことによって LiNiO 系の熱電特性は向上でき、さらに、低温側の熱電特性も良くなる。しかし、 Li の量がある以上過ぎると、導電性は良くなるが、熱起電力が小さくなり、結果的には出力因子の低下が起こる。熱伝導率は低いほど良いが、この Li 量以上多くなっても熱導率の低下も見られず、最終的な Z の値は小さくなってしまう。アルカリ元素の A の x の範囲は以上によりその好適な範囲を特定した。単純に酸化ニッケルに少量の Li を置換することによって、熱電性能指数約 $1 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ が達成できたのは大きい意味がある。本発明の熱電変換素子用酸化物部材は、室温から 1000℃ 付近で熱電性能指数約 $1 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ を有すること、高温大気中で安定であること、既存の非酸化物熱電変換材料に比べ、製造プロセスが簡単であり、量産が可能であること、等の格別の長所を有する。さらに、上記性能指数は、既存の代表的な熱電変換材料である非酸化物系の FeSi とほぼ同レベルである。本発明の熱電変換素子用酸化物部材は、上記特性により、例えば、次のような排熱源を利用した熱電発電用の熱電変換素子として用いられる。排熱源の例；自動車の排ガス = 300~900℃、ごみ焼却施設の排ガス 150~900℃、燃料電池蒸気 150~900℃。

【0010】本発明の熱電変換素子用酸化物部材は、既存の非酸化物系の作製法と比べてプロセスが簡単であるというメリットがあるが、このことは、非酸化物系の作製の場合、真空が必要とされたり、微細構造の制御をしたりする必要があるからである。さらに、高温で使用する場合、大気中の酸素との反応による劣化を防ぐための

処理も入る。これらは LiNiO が酸化物であることのメリットであり、その他、他酸化物系の熱電部材と比較すると、1200K 以上でも使用できること (1000K 以下の仕様もある) と、 NiO という自然系に多く、毒性が無く、安全性が高く、安価であるために工業的に有用な材料であること等のメリットが挙げられる。

【0011】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1

【試料制作】酸化ニッケルに酸化リチウムを混合し、850℃ で 6 時間仮焼し、1250℃ で 4 時間焼結した。試料の相対密度は 70% 程度であった。 Li 元素が NiO の Ni サイトに置換することによって試料の結晶格子定数が小さくなり、単相であることを X 線回折パターンで確認した。 Li の置換量は、試料焼結中に Li が蒸発して、出発組成との違いが大きいため、焼結後の Li 置換量は ICP-AES 法で定量した (試料 0.2g を HCl 水溶液 10ml に加熱溶解)。熱起電力及び電気導電性を、大気中、200 から 1000℃ の範囲で測定し、さらに同じバッチの試料を 0.1Pa 程度の真空中で室温から 1000℃ 付近まで熱伝導率を測定し、熱電変換性能指数を求めた。 Na 置換の場合も同じ方法で作製、測定を行った。即ち、 Na 置換の場合は、酸化ニッケルと炭酸ナトリウムを混合し、770℃ で 10 時間仮焼して、混合した出発原料がすべて固溶するようにした。その後の焼結は Li の場合と同じ、1250℃ で 4 時間焼結した。 Na と Li を同時に固溶させる場合は、まず、酸化ニッケルと炭酸ナトリウムを混合し、770℃ で 10 時間仮焼してから、酸化リチウムを混合し、850℃ で 6 時間仮焼し、1250℃ で 4 時間焼結した。このような作製法は Li の固溶量はプロセスに大きく依存するが、 Na の場合は低温仮焼で固溶することによって、最終的な固溶量を決めることができるためである。

【0012】実施例 2

【結果】図 1 に焼結体の電気伝導率と熱起電力の温度依存性を示す。純粋な NiO は本来絶縁体であるが、 Li 等を Ni に置換して導電性を上げられる。しかし、従来の半導体理論であれば、電気伝導率が高くなるほど熱起電力は対数的に減少するが、この試料では、温度の上昇とともに電気伝導率は高くなるにもかかわらず、熱起電力はほぼ一定といった結果であり、そのため、高い出力因子が得られた。熱伝導率及び性能指数の温度依存性を図 2 に示す。熱伝導率の値は NiO の値に比べ 2~3 倍低い値が得られ、温度上昇とともに減少した。性能指数は 800℃ 以上の温度で $0.7 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ を超えた。 Na を置換した試料の場合も同様の効果が得られた。 Na 置換と同時に Li を加えた焼結体試料の電気伝導率と熱起電力の温度依存性を図 3 に示す。 Li のみ置換した

場合よりも大きい、 1000°C 付近で $0.25 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の出力因子が得られた。Aのアルカリ元素を制御することだけでも熱電変換性能を大幅に上げられることが確認できた。

【0013】A置換の効果を三つにまとめると、1) 電気伝導率を大きく上げながらも熱起電力が低下しなかったため、大きい出力因子が得られた、2) Aの量が増えることによって広い温度範囲で安定な出力可能になった、3) 置換により熱伝導率が低下し、性能指数を上げられる、ことが挙げられる。

【0014】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明は酸化物A、 Ni_{1-x}O (但し、 $0 < x \leq 0.4$ 、AはLi及び/又はNa) からなる熱電変換素子用酸化物部材であり、本発明によれば、室温から 1000°C 付近で熱電性能指

数約 $1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ を有し、高温大気中で安定であり、既存の酸化物熱電変換材料に比べ、製造プロセスが簡単であり、量産ができる熱電変換素子用酸化物部材を提供することができる。上記熱電変換素子用酸化物部材は、性能指数が、既存の体表的な熱電変換材料であるFeSiと同一レベルであり、熱電発電用の熱電変換素子、熱電冷却用の熱電変換素子として有用である。

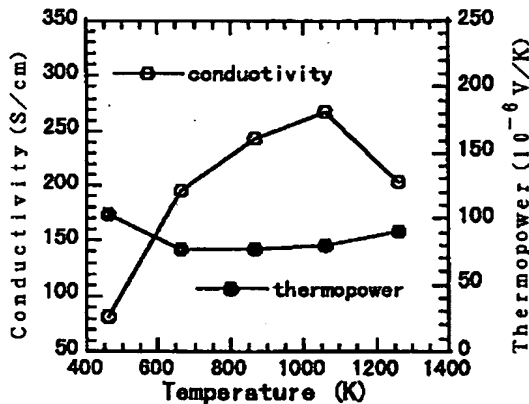
【図面の簡単な説明】

【図1】 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x=0.024$) 焼結体の電気伝導率と熱起電力の温度依存性を示す。

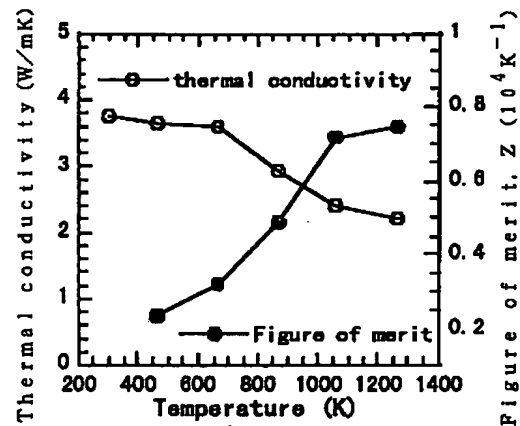
【図2】 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x=0.024$) 焼結体の熱伝導率及び性能指数の温度依存性を示す。

【図3】 $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$ (x : 約0.1, y : 約0.01) 焼結体の電気伝導率と熱起電力の温度依存性を示す。

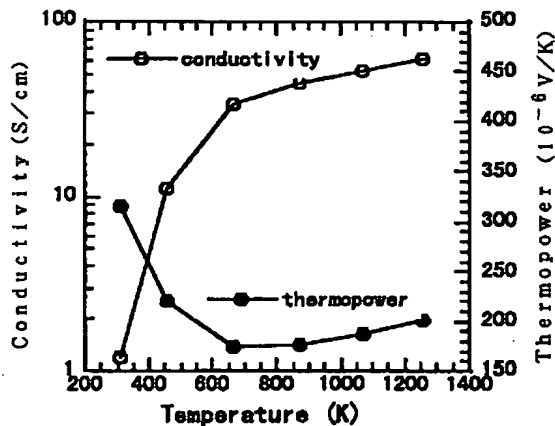
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成11年10月22日（1999. 10. 22）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物 $A_xNi_{1-x}O$ （但し、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 A はLi、Na又はそれらの組合せ）からなる、熱電変換素子用酸化物部材。

【請求項2】 請求項1記載の化合物を構成要素とする部材であって、 200°C 付近で熱電性能指数が $0.2 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 以上で、 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ で熱電性能指数が $0.7 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 以上の熱電変換素子用酸化物部材。

【請求項3】 請求項1記載の化合物を構成要素とする熱電変換素子用酸化物部材であって、出力因子が 200°C 付近で $0.54 \times 10^{-4} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-2}$ 、 1000°C 付近で $2.5 \times 10^{-4} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-2}$ 以上の部材。

【請求項4】 酸化物は岩塩構造の結晶構造の化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の熱電変換素子用酸化物部材。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の部材を構成要素とすることを特徴とする熱電発電用又は熱電冷却用熱電変換素子。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱電変換素子用酸化物部材等に関するものであり、さらに詳しくは $A_xNi_{1-x}O$ （但し、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 A はLi、Na又はそれらの組合せ）系の熱電変換素子用酸化物部材等であって、室温から 1000°C 付近の温度域で熱電性能指数約 $1 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ を有し、高温大気中で安定であり、既存の非酸化物熱電変換材料に比べ、製造プロセスが簡便な新規熱電変換素子用酸化物部材等に関するものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための本発明は、下記の構造を有する化合物、 $A_xNi_{1-x}O$ （但し、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 A はLi又はNa、或いはLiとNaの混合）、からなる、室温から 1000°C 付近で熱電性能指数約 $1 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ を有する熱電変換素子用酸化物部材である。また、本発明は、前記の化合物を構成要素とする部材であって、 200°C 付近で熱電性能指数が $0.2 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 以上で、 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ で熱電性能指数が $0.7 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 以上の熱電変換素子用酸化物部材、前記の化合物を構成要素とする熱電変換素子用酸化物部材であって、出力因子が 200°C 付近で $0.54 \times 10^{-4} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-2}$ 、 1000°C 付近で $2.5 \times 10^{-4} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-2}$ 以上の部材、酸化物は岩塩構造の結晶構造の化合物であることを特徴とする前記の熱電変換素子用酸化物部材、を望ましい態様とするものである。さらに、本発明は、上記の構造を有する化合物を構成要素とすることを特徴とする熱電発電用又は熱電冷却用熱電変換素子である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明は酸化物 $A_xNi_{1-x}O$ （但し、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 A はLi及び/又はNa）からなる熱電変換素子用酸化物部材であり、本発明によれば、室温から 1000°C 付近で熱電性能指数約 $1 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ を有し、高温大気中で安定であり、既存の酸化物熱電変換材料に比べ、製造プロセスが簡単であり、量産ができる熱電変換素子用酸化物部材を提供することができる。上記熱電変換素子用酸化物部材は、性能指数が、既存の体表的な熱電変換材料であるFeSiと同一レベルであり、熱電発電用の熱電変換素子、熱電冷却用の熱電変換素子として有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成12年1月14日(2000. 1. 14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物 $A_xNi_{1-x}O$ (但し、 $0.01 < x \leq 0.4$ 、 A はLi、Na又はそれらの組合せ) からなる、酸化物部材を構成要素とする熱電変換素子。

【請求項2】 請求項1記載の化合物からなる酸化物部材であって、 200°C 付近で熱電性能指数が $0.2 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 以上で、 $800 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ で熱電性能指数が $0.7 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 以上の酸化物部材を構成要素とする熱電変換素子。

【請求項3】 請求項1記載の化合物からなる酸化物部材であって、出力因子が 200°C 付近で $0.54 \times 10^{-4} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ 、 1000°C 付近で $2.5 \times 10^{-4} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ 以上の部材を構成要素とする熱電変換素子。

【請求項4】 酸化物部材は岩塩構造の結晶構造の化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の部材を構成要素とすることを特徴とする熱電発電用又は熱

電冷却用熱電変換素子。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための本発明は、下記の構造を有する化合物、 $A_xNi_{1-x}O$ (但し、 $0.01 < x \leq 0.4$ 、 A はLi又はNa、或いはLiとNaの混合)、からなる、室温から 1000°C 付近で熱電性能指数約 $1 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ を有する、酸化物部材を構成要素とする熱電変換素子。また、本発明は、前記の化合物からなる酸化物部材であって、 200°C 付近で熱電性能指数が $0.2 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 以上で、 $800 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ で熱電性能指数が $0.7 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 以上の酸化物部材を構成要素とする熱電変換素子、前記の化合物からなる酸化物部材であって、出力因子が 200°C 付近で $0.54 \times 10^{-4} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ 、 1000°C 付近で $2.5 \times 10^{-4} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ 以上の部材を構成要素とする熱電変換素子、酸化物部材は岩塩構造の結晶構造の化合物であることを特徴とする前記の熱電変換素子、を望ましい態様とするものである。さらに、本発明は、上記の構造を有する化合物を構成要素とすることを特徴とする熱電発電用又は熱電冷却用熱電変換素子である。